PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

02-056250 (11)Publication number:

(43)Date of publication of application : 26.02.1990

B01J 35/02 B01D 53/36 B01J 23/10 B01J 23/14 B01J 23/30

(51)Int.Cl.

(71)Applicant: SAKAI CHEM IND CO LTD (21)Application number: 63-208665

NAKATSUJI TADAO NAGANO KAZUHIKO

(72)Inventor: YOSHIMOTO MASAFUMI

23.08.1988

(22)Date of filing:

(54) CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDE IN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove the nitrogen oxide in an exhaust gas by depositing catalyst components having a specific value of the enthalpy of forming oxides on a catalyst carrier having pKa≤-3.3 solid acid strength.

CONSTITUTION: The carrier for the catalyst is obtd. by calcining the mixture composed of two kinds of metal oxides such as TiO2/WO3, TiO2/SnO2, TiO2/AI2 O3, and TiO2/ZrO2 at 600the carrier for the catalyst, by which the catalyst for cleaning the exhaust gas is produced. The oxide which attains –▵Hf (Kcal/oxygen gram atom) ≥80, more preferably ≥100 enthalpy for 900° C after or without treating the mixture with H2SO4 or heteropolyacid, etc. Such a metal forming the oxide is deposited at 0.1-10wt.% in terms of the oxide as an active component on specific examples of the above-mentioned metal oxide includes Nb2O5, Cr2O3, ZnO, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[Date of extinction of right] decision of rejection]

〇 特 許 出 題 公 開 日本国称群币(Jb)

9

待局平2-56250 (2)

平2-56250 公開特許公報(A) ூ

®Int. CI.⁵	概別配号		广内整理番号	60公路	用 平成2年(1990)2月	年(19	90)2A
B 01 J 35/02	,	2	8017-4G				
<u>=</u>	102	Δ	8516~4D				
- =		7	8017-4G				
23/14		2	8017-4G				
23/30		2	8017-4G				
			张本語	卡路坎	路女田の数	-	∀

排ガス中の窒素酸化物除去用触媒 80発明の名称

昭63(1988) 8 月23日 1 昭63-208665

堺化学工業株式会社内 堺化学工業株式会社内 **堺化学工業株式会社内** 大阪府堺市戎島町5丁1番地 大阪府堺市戎島町5丁1番地 大阪府堺市戎島町5丁1番地 大阪府堺市改島町5丁1番地 × 坍化学工業株式会社

勉強元法が工な的に弱も多く言及している。 ム、盤化鉄、あるいは酸化モリブデン、数 化スズなどを固持したものが知られている。 今日では徐以を用いたアンモニアによる位 この方法は排ガス中の窒素数化物とアンモ ニアを触ばの存在のもとに反応させ、水と **空景とに遠元処理する方柱である。このた** かの触覚としては、比表面別の大きな活性 放化チタンを担体として、これに恰性成分 として、数化タングステン、数化パナジウ これら以外にも、例えば大きな比妥面観を 有する数化アルミニウムを恒体として、こ トに包化タングステンや数円パナジウムな どを担待した危惧も知られているが、虫治 だっている。しかしながら、これら触媒が 週川される好遊な排ガス温度は、いずれの **み石炭燃煤ガスのような観灯散化物を含有 する俳ガスに対しては、その耐效単性の点 からいって他化チタン恒体の仮位性はきわ** 大気汚染防止を目的とした、ボイラー等数 固体配独区がP K o S - 3、3の危機用担 本先明は、ボイラー併ガス等の色類はガス ンモニアを用いた技権還元法によって協去 (Kca1/殻繋グラム原子) 1800であ る活性成分を含有するほガス中の窒素低化 中に含まれる竪索耐化物を協元的としてア するにあたり、待に排ガス温度が、400 て~700℃の高温知域において好過な触 存と類行むの刊点エンタルアーセー△Hist 排ガス中の窒素酸化物除去用触媒 3. 机明の詳細な説明 物於主用的以 2. 特許語水の和固 政策上の利用分配

において好道の粒煤を提供することにある。 低温においては、敵性呪妄等の乳生が到け なり、同時に触媒の細孔閉路などの劣化を もたらすことになる。 排ガス温度が、40 Oで以上の高温ではNH、の配化によるN 段節性能の楽しい低下がもたらされる。 回 時にこの場合には、触媒の熱労化も避けら そこで、本角明者らは粒膜の使用における 上記問題点を解決するために就登明究した **枯欠、とりわけ400℃~600℃の高温 っれず、それらが役割値なの以気の原因と** 0の生成という遊仮応が次算に仮勢となり 本発明による勉עの待路は舶県周辺体とし 好ましくはpks≦−5. 6となるものを てその固体散治度が、DKa≦-3・3、 発明が解決しようとする既認 ほ加を削決するための手段

盗攻な50x/2 (TiO,以外)の四位 化チタン (TICI。) 水沼液1112 (以下に実施房と共に比較的を挙げて本允明 を説明するが、本代明はこれら実能的によ ことが可能となるとれえられる。 り回ら既だされるものではない。 来KBM 1 発明の公果 Na, Os. Cr, Os. Zno. Cco, 原子) 280、好ましくは、2100とな 1~10%以前することである。これら位 質数化物の具体数を示すと以下の如くであ Ta, Os. La, Os. BXXX 278 面にある時には脱硝反応において、その酸 とが可能となるものと考えられる。又、第 上記した損体と活性成分を含有する触媒の 観点法は公知の他は親法を適宜適原すれば 良く、又通常触媒致遺跡に使用される成形 ある。第1の国体の固体破強度が上記の範 ンゲーなどを直直使用してよいのは勿論で これによって古指でのアンモニアの位化に よるNOの生成という逆反応を抑制するこ 马屋、成历存适陷存、虹路减温、竹窗八人 るような血圧的化物を酸化物換算にての、 なへのアンモニアの強い結合が明行され、

Sno, Tio, /Al, 0., Tio, 0./2r0, Zr0,/W0, Al, 具体的には、Ti0ヶ/WO s、Ti0ヶ/ 0,/2r0, Si0,/2r0, Ti これらの、の、のいりれかもはたものをH。 /Si0, Si0,/Al,0, Ti で得られる二成分系数化物であって、その いは処理せずして600で~900ででが ●1 酒の白氏数化物に他の白氏数化物を含 S0。、ヘテロボリ位などで処理し、ある ルビーが-△ilf (kcal/仮浴グラム ②共次反応により得られる2種の金属位化 このようにして得られた触媒用但体に対し て活性成分としてその粒化物の生成エンタ って形成される活性女のNH,に対する位 化力が適切にコントロールされ、N・が生 成しやすくなり、反応症をより向上させる 以上のように、本発明によれば触ば用担体 の固体放性に、指性成分の血圧的に物の 生成エンタルビーを適切に当民することに よって併ガス温度が400℃~600℃の 上記範囲にある時は、この金属位化物によ 石沼において好遊な触域を得ることができ 以法の1例を示すと以下の如くでふる。 **D2括項の金属菌化物を配合したもの** 成することにより得られる。 0./Znotre5. 扱させたもの でしかない。 排ガス温度が250で以下の 使用することである。これらは怪々の方法

場合も250℃~400℃の限られた範囲

城師ガス中の猛策陸化物の除去方法に関し

2の活住成分数化物の生成エンタルビーが

Ti0,として50kk)に、 紀戊100

特間平2-56250(3)

1

実施例1. において、中和を燥物を0.2 N-H, SO.、1m, CEMT 5以外は 英范例 1. と全く両位にして登場的化物給 没されたCeO。は、近休点点に対してO. 内1. と全く同位にして置深酸化物給去川 た. 次にこれを函数セリウム水浴液中に浸 沿し、活性成分として做化セリウム (Ce H,SO,,1m,记题图少多以外は发施 この時セラミック・ファイバー基材に担持 された但体成分は、基材取益の2倍であっ 0。)を全没させた後、100℃で12時 間を掻させ、更に500℃で3時間焼成し し選挙献化物路去用触媒を得た。この時会 実施例1.において、中和記録物を2Nー 去用她媒を得た。 1%であった. 性疑を得た。 实能例3 安阳的2 した後、600℃で3時間焼成してT10。 /SnO,2元位化物とし、冷却後、サン ブルミルにて的砕し、粒度を削強した。次 008/1) に怪頂し、過剰のスラリーを 6N-H,SO,1m,に配置し、1時 同児はした。次いでこれらをろ過し、脱水 いで、セラミック・ファイバー製芯材をこ れら西化物を含有するスラリー中(温度5 K/& (SnO,19#)の位化が2スズ(m sに合致した。これらを放け下に70℃ に昇温させ、DHが10、0になるまで約 なるような共沈水散化物を得た。次に、こ SnC1.) 水溜液5002 (SnO, と して50kk)を加え、超損とした。次い TiO,/SnO,成型比が60/50と れをろ辺、水洗し、100℃で12時間径 で、この環境に水を加え、全体の核量を1 吃量させた。こうして得られた乾燥物を、 1時間を買して、アンモニア水を資下し、

始去し、乾燥後500℃で3時間が成した。

グステン版 -日本無磁化学工模型)1m³ 実は例1.において、水磁化物の钇緑品を、 2008/2のヘテロホリ数 (ケイ・タン 中に起因し、1時間加井した以外は、実施 例1. と全く阿铎にして翌紫敬化物障去用 位以を得た。

发作列5

次にこれをアンモニア水を流下し、pH6. 0になるまで約1時間半を買して中和する 項30.0四四% (W0,1以は)の正タン ゲステン数アンモニウム(AMTの前型体) 18. 5kgを混合したものを用い、次い に囚し、先ずこのアンモニア水の一部に溢 で残りのアンモニア水を用いて、Ti0g 化ナタン水浴液111kg (TiO,と) て50kg)を、水で物取し全体を1m。 減度450×/2 (TiO,投环)の四位 とし、食はしながら70℃に野温させた。

サンプルミルにて铅砕し、垃圾を別扱した。 花房1. と同格にして登幕位化物路去川地 水洗し、100℃で12時間転換し、さら に750℃で3時間拡成してTi0,/w 以下、Ce0,を0.2%とする以外は実 0、2元数化物とした。これらを冷却後、 な共沈水散化物を得た。次にこれをう過、

漢語图6

以充得た。

(WO、投算)の正タングステン粒アンモ 旋倒ち、と全く同様にして登界位に拘除去 英語的5.において、韓四30.0点日光 ニウム41. 7kkを用いて、Ti0,/ **WO , 国位比を80/20とする以外は没** 用放送を得た。

(WO。換算) の正タングステン位アンモ 実胎例5. において、講成30. 0単型% ニウム71. 4kkを用いて、TiO,/ WO、虹座比を、70/30とする以外は

持間平2-56250 (4)

花粉1. と全く周塔にして、虹彩位化物像 去用触媒を得た。 实验例9 実施所5.と金く同様にして猛撃動化物除 去用触媒を得た。 实施剂B

温度な50×/2 (T10,19拝)の四班

実胎列8. において、親囚100m/&(

A1,0,15ほ)の世化アルミニウム水沼 く同なにして国業的化物協会用他概を得た。 1211702 (AI, 0, 2LT117k R)を用いて全体の液量を1.5m³に位 KL、Ti0,/Ai,0,単位比を30 /70とする以外は、実施別の、と全く向 現施屋の、において、調度100m/2(A180。換算)の位化アルミニッム水面 を用いて、Ti0,/AI,0,MG比を 90/10とする以外は、東統例の、と全 #562 (A1 . 0 . 2 LT 5. GKR) 仮にして資素型化物除去用放送を得た。 英矩列10 玫肪剂 1.1 kチタン水溶液1114 (TiO,として 50 Kg) に、臨度100g/2 (A1, a) 水溶液5002 (AI,0,として5 PHがフ, 0になるまで約1時間を奨して アンモニア水を改下し、TIO., /AI。 0、血血比が50/60となるような状状 水低化物を得た。次にこれをろ過、水洗し 100℃で12時間乾燥し、さらに800 ルミルにて铅砕し、粒質を調整した。次に 0、投算) の位化アルミニウム (A1C1 0 k g) を加え流波とした。次いでこの流 液に水を加え全体の液量を 1 m 3 に希釈し Cで3時間が成してT10,/A1,0, 2 元陞化物とした。これのを治却後サンプ た、これらを加厚下に70℃に外沿させ、

数度100k/& (ZrO,)2年)のオキ

ン塩化ジルコニウム (2 r O C I ,・8 H

以下Ce0,を5.0%とする以外は、英

く同位にして登革政化的路も川地域を得た。 元位化物とする以外は、実能的1.1.と金 **WO,型品比が60/40となるような2**

O k g)を水で拾収し全体を1m³とした。

大いでこれを低浮下に70℃に昇唱し、0

Hが7. 0になるまで約1時間を受してア ンモニア水を設下し、水敷化ジルコニウム

,0) 水泊液500g (2 r0,として5

実施所5.において、会没する触覚活性成 と会く同様にして既常的化物路芸川林以を 分をしょうの、とする以外は、実施的5. 共配数13

实证[] 14

得られた乾燥板に、鶴度50回母光 (MO、

負款)のメタタングステン盤アンモニウム 25.0kgを添加し、よく能換し、乾燥

を得た。次に、これをろ過、水保し、10 0でで12時間乾燥した。次に、こうして

と全く同様にして窒素耐化物除去用触機を 奥庇例5. において、含後する触媒活性成 分をTa,0、とする以外は、災能倒5.

D、2r0,/W0,面母比が80/20

となるような2元配化物を仰た。以下Ce

ノた、女に、これを800℃で3時間傾成

実施例5.において、会掛する軌以活性成 分をNb。0。とする以外は、契路附5. 文誌例15

と全く同様にして猛緊酸化物協去用触媒を

0,を0.2%とする以外は、攻路例1.

と全く同様にして登索数化物鉛去川林以を 突旋層16

実施倒11. において、現攻50m凸%(

WO、IST)のメタタングステン位アンモ

ニウム66.7kkを使用し、250。/

実施例5.において、含役する触場過程成

/WO,担位比が、90/10となるよう

-328-

特間平2-56250(5)

P

以上のようにして得たそれぞれの触媒を反 アンモニア2000のm、水塔気10存成 広報に充填し、監察股化物200ppm. と全く同類にして登集数化物協去用他域を 分をCr,0、とする以外は、突延附5.

%、酸紫2谷瓜%、二酸化碳聚12杏鱼%、 二酸化イオク800ppm、妊娠温泉から 分をV。O * とする以外は、実施M5. と 実施例5. において、会後する触媒活性成

比较例:

なるほ合ガスを400℃~700℃にて、

空間迷疫1067511 パ にてば始させて 上記混合ガスから武紫版化物(NOx)を

全く同なにして異常的化物除去用触収を得

接触還元済去した。尚、虹菜雄化物原去年 は次式にて定限される。 SSSECTION OF SECTION 成一种联团出口NO×组成)/触线图人口

分をMo0,とずる以外は、実施例5.と

英能例5. において、会役する触媒活住成

比较加2

全く同様にして弦楽散化物始去用触媒を得

又、各々の担体の配強度と簡単は、n-ブ NOx協政×100 (%)

チルアミン資定技により資定した。この語 定は以下のように行なった。先ず、あらか

> 実施例1.において、中和税益物の11,5 0. 奥里安省略下多以外は、爽能附1. と 全く同格にして登完政化物係去用税城を得

比较配3

じめ国産を特殊した50。4の共役付き三角 フラスコには料を約1×件りとり、110

てで2時間乾燥した。乾燥後デンケーター にとり出し、冷却した後、以将四瓜を紅芥

> ゆるの指形成の0.1%人とカン沿波が登 下し、よく煩り症ぜて一収放配する。翌日、 する。次に、約10点のベンゼンを加えば 科をよく分散させる。次に、第1数に示す N/10n-ブチルフミンを14加え、よ く妬り促ぜた役2時間放産し、その変色を 収録する、第1表に示す返色が収録されな い時は、さらに1点加え、同格の操作を提

り返し、東色が収算されるまで設定を続け

5. 以上の結果を、第2数に示す。

-3.0 +0.8 +3.3 +4.8 + e. B -10.4 -8.2 8 11 8 48110 ロージメチルフミノアゾベンゼン ローニトロクロルベンセン Hamme 1 1指条項 KUNNTELTELL クリスタルバイオレット ジシンナマルアセトン 0-2101A12 12-1981-22 XFRLTF 7215412

	100 .		L	63 63	33	
	(\$)	(Kol/ME)	±8 ₹	200.07	2002	700 T
天比例1	-13.2	5:911	23.7	 1.03	12.2	7.7
, 2	•5.6	,	8.0	92.¢	92.1	=
. 3	-3.0	,	20.2	8.6	8.5	ē
. 4	1.01-		8	92.8	g.	71.2
8	-13.2		8.6	83.8	82.9	8.3
9 "	6.8-		.: 3	91.3	9.4	8.5
• 7	-5.3		17.	8.0	8.08	8
, 8	10.4		8.1	8.8	89.8	=
8 .	4.3	,	80.3	8.2	1.28	5
01 .	.3.0		2.3	8.8	80.2	5.
11 ,	-13.2	,	1.1	8.2	6.3	0.0
113	-5.3		17.0	ŝ	8	E.
61 4	-13.2	127	8	n.2	ž.	2.2
r 14	,	100.0	89.5	Ē	2. 2.	2
¢ 15	,	97.6	8	e.	8.8	8.2
. 16	,	80.8	::	Ē	ã	2
I KURI	*	74.6	8.0	98.0	8.3	23.3
2	•	63.0	93.1	8.8	8.28	- #
9	13.3	116.5	8	9	:	1